Die Chlorfluoride

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Herbert Krug
aus Soldau O/Pr.

Referent:
Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff.

Korreferent:
Prof. Dr. B. Neumann.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1932.

— 1932 —

Druck der Buchdruckerei L. Wildner, Sprottau.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543117_0075

Die Chlorfluoride

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Herbert Krug
aus Soldau O/Pr.

Referent:
Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff.

Korreferent:
Prof. Dr. B. Neumann.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1932.

— 1932 —

26377

Zum Teil erschienen in Z. anorgan. allgem. Ch. **190.** 270.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
A. Das Chlor-3-fluorid	
I. Darstellung	3
II. Eigenschaften und Reaktionen	8
III. Die physikalischen Konstanten	10
a. Schmelztemperatur	10
b. Dampfdruck	10
c. Gasdichte	14
d. Dichte des flüssigen ClF_3	15
e. Die Bildungswärme	16
IV. Die Reaktion zwischen ClF_3, SiO_2 und H_2O	20
B. Das Chlor-1-fluorid	
I. Die Reinigung	23
II. Die physikalischen Konstanten	25
a. Dampfdruck	25
b. Schmelztemperatur	27
c. Dichte des flüssigen ClF	27
III. Die Reaktion zwischen ClF und Schwefel	28
C. Versuche zur Darstellung höherer Chlorfluoride	30
Zusammenfassung	32

Einleitung.

Bei der Bestimmung der Bildungswärme des Chlor-1-fluorids beobachteten Ruff und Laaß einen Gang der Reaktionswärmen derart, daß diese bei Verwendung des gleichen Präparates im Verlauf einer solchen Versuchsreihe mit jeder Bestimmung größer wurden. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung diente die Hypothese, daß das Chlor-1-fluorid eine fluorreichere Chlorverbindung bildet, etwa ClF_3, nach der Gleichung

$$3\ ClF = ClF_3 + Cl_2.$$

Die Richtigkeit dieser Annahme ist in vorliegender Arbeit geprüft worden und führte zur Entdeckung des ClF_3. Die in Form einer vorläufigen Mitteilung — „Ueber ein neues Chlorfluorid“ [1]) — veröffentlichten Werte für einige physikalische Konstanten des ClF_3 sollten nur als vorläufige bewertet werden; denn, nachdem bei der Untersuchung der Reaktionen des ClF_3 auch die Reaktionsfähigkeit mit Quarzglas und vor allem mit Hahnfett und Pizein festgestellt worden war, mußte angenommen werden, daß hierdurch die Ergebnisse der ersten Dampfdruckmessungen getrübt worden waren. Deshalb wurden mit Vorsichtsmaßnahmen nochmals Messungen durchgeführt, die diesem Umstand Rechnung trugen. Bevor jedoch weitere Messungen mit dem ClF_3 durchgeführt werden konnten, mußte seinem Reinheitsgrad nachgegangen werden. Die mancherlei Beobachtungen, die seit der Entdeckung des ClF_3 z. B. hinsichtlich seiner Verfärbung von hellgrün nach rotbraun gemacht worden sind, bedurften einer Deutung. Möglicherweise wird diese Verfärbung durch die Bildung eines Oxyfluorids — etwa ClOF — veranlaßt; denn beim Arbeiten mit BrF_5 [2]) sind ähnliche Beobachtungen gemacht und auch hier zunächst mit der Bildung eines Oxyfluorids — $BrOF_3$ — erklärt worden. Die genauere Untersuchung der Bromfluoride zeigte aber, daß die Annahme nicht

[1]) Ruff und Krug, Z. f. anorgan. Ch. **190** (1930) 273.
[2]) Ruff und Menzel, Z. f. anorgan. Ch. **202** (1931) 58.

haltbar, vielmehr die Bildung eines niederen Bromfluorids — BrF — wahrscheinlich ist. Im Falle des ClF_3 kommt die Bildung eines zweiten niederen Fluorids, wie festgestellt werden konnte, nicht in Frage. Es mußte daher versucht werden, die rot gefärbten Reaktionsprodukte, welche bei der Einwirkung des ClF_3 auf Quarzglas besonders in Gegenwart von Feuchtigkeit auftreten, in größeren Mengen darzustellen und zu identifizieren.

In der zitierten Arbeit wurde auch darauf hingewiesen, daß sich bei einer Nachprüfung der für die Konstanten des ClF errechneten Werte zeigte, daß diese einer Revision bedurften, da bei den damaligen Messungen die Gegenwart von ClF_3 wahrscheinlich war. Die nachstehende Arbeit ist daher auch der Nachprüfung und Ergänzung dieser Zahlen gewidmet.

Die Möglichkeit der Bildung eines noch höheren Chlorfluorids ist untersucht worden. Dies mußte geschehen, nachdem inzwischen das BrF_5 und JF_7 dargestellt worden sind.

Das bei der Darstellung des ClF_3 mit gebildete ClF sollte, soweit es nicht zur Darstellung von ClF_3 wieder verwendet wurde, zu einer Untersuchung der Reaktion zwischen ClF und Schwefel verwendet werden.

Dieses sind im wesentlichen die Aufgaben der vorliegenden Arbeit gewesen.

A. Das Chlor-3-fluorid.

I. Die Darstellung.

Zunächst handelte es sich darum, festzustellen, inwieweit das Chlor-1-fluorid sich bei längerem Stehen veränderte und welcher Art diese Veränderungen dann waren.

Das nach der Vorschrift von O. Ruff, E. Ascher und F. Laaß [1]) in deren Apparatur (von den 4 Kupferfallen wurde allerdings nur eine beibehalten) dargestellte ClF wurde in der von O. Ruff und F. Laaß angegebenen Weise und Apparatur [2]) durch fünfmaliges Umdestillieren gereinigt. Beim Umdestillieren des Rohproduktes verblieb ein geringer Rest von ClF-ähnlichem, aber noch intensiverem, charakteristischem Geruch. Der Rest war oberhalb -85^0 flüssig und von grüner Farbe und siedete erst etwas unterhalb Zimmertemperatur. In festem Zustand war er fast rein weiß.

Das reine Chlor-1-fluorid wurde nun während 24 Stunden bei -120^0 gehalten, also oberhalb der Schmelztemperatur (-154^0), und dann erneut fraktioniert. Während des Versuches setzte sich am Boden der Quarzfalle ein fester, weißer Körper ab, der sich innerhalb der Gesamtdauer des Versuches noch vermehrte. Bei der Fraktionierung blieb dieser Körper zurück. Seine Flüchtigkeit, Geruch und Farbe ließen annehmen, daß es sich um denselben Stoff handelte, der bei der Destillation des rohen ClF zurückgeblieben war. War die Menge des Rückstandes auch zu gering, um genauere Untersuchungen damit ausführen zu können, so genügte sie, nachdem zur Vertreibung flüchtigerer Bestandteile $^1/_4$ Stunde lang bei 0^0 trockener Stickstoff über die Flüssigkeit geleitet worden war, doch für eine qualitative Untersuchung; es wurde Chlor und Fluor nachgewiesen, was darauf schließen

[1]) Z. f. anorgan. Ch., **176** (1928) 258, Fig. 2.
[2]) Z. f. anorgan. Ch., **183** (1929) 214, Fig. 1.

ließ, daß es sich hier um eine neue Chlor-Fluorverbindung handeln mußte, die bedeutend weniger flüchtig ist als das ClF.

Die Schwierigkeiten, diese Verbindung auf dem eben befolgten Wege aus ClF in größeren Mengen zu erhalten und die Annahme, daß sich diese Verbindung bereits bei der Darstellung des Chlor-1-fluorids neben diesem bildet, führten dazu, daß die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt wurden, und die weiteren Untersuchungen sich auf die Darstellung und Identifizierung der neuen Chlor-Fluorverbindung erstreckten.

Die bedeutend geringere Flüchtigkeit des neuen Stoffes und die verhältnismäßig geringe Menge, die im rohen ClF enthalten war, ließen vermuten, daß der Hauptanteil in der Kupferfalle C[1]), die zum Auffangen etwa überschüssigen Chlors diente, kondensiert wurde. Dementsprechend wurde zwecks besserer Beobachtungsmöglichkeit in der neuen Versuchsanordnung diese Kupferfalle durch eine Quarzfalle ersetzt, die auf -70^0 eingekühlt wurde. Außerdem wurde zwischen den mit Kaliumfluorid zur Absorption des HF beschickten Kupferzylinder A und die Heizkammer B ebenfalls eine Quarzfalle eingeschaltet, die auf -170^0 gehalten wurde. In ihr sammelten sich die das Fluor verunreinigenden Stoffe, vor allem die Kohlenstoffluoride; dann aber auch etwas Chlor und dessen Umsetzungsprodukte mit Fluor. Dieses Chlor stammt aus dem rohen technischen Kaliumbifluorid.

Bereits nach 1 Stunde Versuchsdauer zeigte sich in dem Quarzgefäß C ein flüssiges, hellgrünes Kondensat[2]). Dieses wurde zwecks Reinigung mehrmals in der oben erwähnten Weise umdestilliert, wobei starke Zersetzungserscheinungen auftraten, die durch geringe Feuchtigkeitsspuren in der Apparatur begünstigt zu werden schienen. Die bis -25^0 flüchtigen Anteile, es handelte sich um geringe Mengen Chlor, blieben unberücksichtigt. Die Fraktion von -25^0 bis $+20^0$ wurde in einer sorgfältig getrockneten Quarzfalle kondensiert. Schwerer flüchtige Anteile konnten nicht mehr beobachtet werden Das anfangs farblose Gas nahm während der Destillation eine intensiv grüne Farbe an, die Quarzapparatur wurde stark verätzt. Das Kondensat war auch in festem Zustand nicht mehr weiß, sondern gelblich, teil-

---

[1]) Z. f. anorgan Ch., **176** (1928) 258, Fig. 2.

[2]) Das gleiche Kondensat erhält man auch bei der Einwirkung von Fluor auf reines Chlor-1-fluorid unter den gleichen Bedingungen.

weise sogar rot bis braun gefärbt; es war die Bildung von SiF_4 neben einem roten Fluorid des Chlors zu beobachten. Das Kondensat wurde etwa 3 bis 5 Minuten lang bei -20^0 unter dem Druck einer Wasserstrahlpumpe gehalten, um es von leichter flüchtigen Bestandteilen zu befreien.

Für die Bestimmung der Gasdichte erwiesen sich Quarzkolben mit Hähnen als unzweckmäßig, da das Gas beim Durchgang durch die Hähne mit dem Hahnfett reagierte. Die Absorption des Gases mit 10%iger Natronlauge ging derart heftig vonstatten, daß die Flüssigkeit wieder herausgeschleudert wurde, mitunter sogar der Kolben unter Feuererscheinung zertrümmert wurde. Es wurden nun Kolben mit 2 Kapillaransätzen verwendet, die nach Füllung mit dem Gas abgeschmolzen wurden. Nun ergaben sich z. B. folgende Zahlen:

Tabelle 1.

Vol. d. Kolb. ccm	Temp. abs. bei der Füllung	mm Hg	Gew. d. Gases	Molekulargewicht
207,54	292,8	484,7	0,4707	85,39
211,03	294,2	484,7	0,4795	86,24

Zur Analyse wurde das Gas in 10%iger Natronlauge absorbiert in der Weise, daß es zunächst in dem unteren Kapillaransatz durch Einkühlen mit flüssiger Luft verdichtet wurde. Dann wurde der obere Kapillaransatz angebrochen und an 2 mit 10%iger Natronlauge beschickte Glasfallen angesetzt. Durch allmähliches Auftauen und Erwärmen wurde das Gas übergeleitet. Schließlich wurde der Kolben umgedreht, der 2. Kapillaransatz ebenfalls angebrochen und die letzten Gasreste durch sorgfältig getrockneten Stickstoff ausgetrieben. Zur Bestimmung des Cl und F wurde die Lauge erst mit chlorfreiem Zinkstaub während etwa 1 Stunde gekocht (ohne aber hierbei, wie sich später zeigte, eine vollkommene Reduktion zu erzielen), dann auf 500 ccm aufgefüllt; in aliquoten Teilen wurde das Fluor in üblicher Weise als CaF_2 [1]) und das Chlor als AgCl bestimmt. Die Analyse des Gases im zweiten Kolben ergab für

Fluor: 0,1590 gr
Chlor: 0,1747 gr

Insges.: 0,3337 gr gegenüber 0,4795 gr Gas im Dichtekolben.

[1]) O. Ruff, Die Chemie des Fluors, 1920.

Das Ergebnis der Analyse ließ annehmen, daß es sich keineswegs mehr um einen einheitlichen Stoff handelte, daß vielmehr Zersetzung eingetreten war unter Bildung fluorhaltiger Produkte, die verlorengegangen waren. Die Zahlen deuteten jedoch auf einen Stoff hin, dessen Zusammensetzung der Formel ClF_3 entsprechen konnte.

Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ClF_3 bei der Absorption mit Natronlauge F_2O oder ClOF bildet, von denen das erste äußerst langsam absorbiert wird [1]) und bei diesen Versuchen verloren ging. Auch spätere Bestimmungen der Gasdichte zeitigten das gleiche Ergebnis; die Gasdichte wurde stets kleiner gefunden als die theoretisch zu erwartende. Das Fluorid zersetzte sich stets zum Teil in den Zuleitungsrohren während der Füllung der Dichtekolben, trotzdem Hähne in der Apparatur möglichst vermieden wurden und die Rohre und Kolben aus Quarzglas gefertigt waren Ein Versuch, die Dichtekolben durch mehrfache Durchspülung mit dem Gas gegen dieses unempfindlich zu machen, führte zu der Beobachtung, daß die Gefäße infolge Bildung von SiF_4 an Gewicht verloren hatten. Bei drei Versuchen wurde nachstehendes Ergebnis erhalten:

Tabelle 2.

Vol. d. Kolb. ccm	Temp abs. bei der Füllung	mm Hg bei der Füllung	Gew. d. Gases	Molekulargewicht
196,05	294,1	758,1	0,7029	86,71
183,72	287,2	494,2	0,4440	87,49
194,4	286,0	494,2	0,4738	87,93

Die bisherigen Untersuchungen hatten zu keinem klaren Ergebnis geführt. Erst die unten beschriebene Methode der analytischen Untersuchung gestattete die einwandfreie Identifizierung als ClF_3.

[1]) Spätere Versuche zeigten, daß beim Durchleiten von reinem ClF_3 durch 10%ige Natronlauge stets ein Rest nicht absorbiert wurde, der laut qualitativer Untersuchung Chlor und Fluor enthielt.

Das ClF_3 wurde in kleine Kugeln aus Quarzglas gefüllt[1]). Zum Füllen der Kugeln wurde der in Fig. 1 dargestellte Apparat aus Quarzglas benützt, in den das Fluorid zunächst eindestilliert wurde, um es von hier aus bei -20 bis -25^0 durch abwechselndes Erhöhen und Vermindern des Druckes als Flüssigkeit in die vorher gewogenen Kugeln einsteigen zu lassen. Sobald sie gefüllt waren, wurden sie mit einer Kupferschleife herausgehoben, mit flüssiger Luft abgekühlt und zugeschmolzen. Die gefüllten Kugeln wurden gewogen, die Differenz zum Leergewicht ergab die Menge aufgesogener Flüssigkeit. Nun kamen die Kugeln in Litergefäße, die 150 ccm 10 %ige Natronlauge enthielten; die Gefäße wurden gut verschlossen. Nachdem die Gefäße der Explosionsgefahr wegen mit Tüchern umwickelt waren, wurden die Kapillaren der Kugeln durch Schütteln der Flaschen angebrochen. Brach hierbei die Kugel selbst, so wurde durch die Heftigkeit der Reaktion die Flasche zertrümmert.

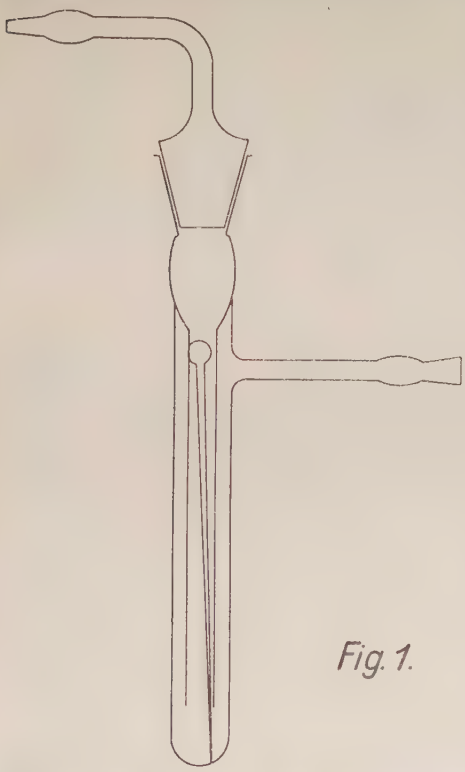

Fig. 1.

Zur Bestimmung des Cl und F wurde die Lauge erst mit Hydrazinhydrat während etwa 1 Stunde gekocht (ohne daß dadurch eine vollkommene Reduktion zu erzielen war, siehe unten), die Lösung dann auf 500 ccm aufgefüllt und in aliquoten Teilen das Fluor und das Chlor, wie bereits geschildert, bestimmt. Damit die Fällung des AgCl bezw. die Reduktion der letzten

[1]) Kugeln aus gewöhnlichem Glas wurden durch das Fluorid in wenigen Minuten zerstört.

Reste von Chlorsäure vollständig wurde, mußte zu der warmen, salpetersauren, $AgNO_3$-haltigen Lösung noch mehrmals schweflige Säure zugefügt werden. So wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 3.

Substanz	CaF_2	AgCl	Fluor	Chlor	Atom-verhältnis
0,5878	0,7414	0,9110	0,3608	0,2255	1 : 2,997
0,5713	0,7290	0,8740	0,3545	0,2160	1 : 3,070

Die Abweichung vom ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnis 1 : 3 findet in der Schwierigkeit der analytischen Bestimmung eine hinreichende Erklärung.

II. Eigenschaften und Reaktionen.

In reiner Form ist das ClF_3 als Gas so gut wie farblos, als Flüssigkeit ist es hell lichtgrün; enthält es aber Zersetzungsprodukte, so wird es dunkelgrün bis braun. In festem Zustand ist es weiß. Sein Geruch ist ähnlich dem des Chlor-1-fluorid, aber noch viel intensiver und sehr charakteristisch. Es schmilzt bei -83^0 C und siedet unter 760 mm Druck bei rd. $+11^0$C (s. u.). Seine Empfindlicheit gegen Glas und bei Gegenwart geringster Spuren Feuchtigkeit auch gegen Quarzglas ist sehr groß. Gewöhnliches Glas wird binnen weniger Minuten in fein verteilter Form sofort zerstört. Organische Stoffe, soweit sie irgendwie fluorierbar sind, reagieren unter Feuererscheinungen. Viele Elemente werden von dem Fluorid fast explosionsartig angegriffen; soweit dies nicht der Fall ist, genügt gewöhnlich eine Zündung mit etwas Kohle, um die Reaktion herbeizuführen. Viele Oxyde reagieren in ähnlicher Weise. Die Umsetzung des flüssigen ClF_3 mit Wasser vollzieht sich explosionsartig, selbst die des gasförmigen ist noch so heftig, daß es unmöglich ist, in einen Quarzkolben, der den Dampf des ClF_3 enthält, Wasser eintreten zu lassen, ohne daß ein Teil der Flüssigkeit wieder herausgeschleudert wird. Die Mannigfaltigkeit der beobachteten Reaktionen und der Verlauf der Reaktionen ergibt sich aus der Zusammenstellung in der folgenden Tabelle. Die ihr zugrunde liegenden Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß man flüssiges ClF_3 zu den in kleinen Röhrchen befindlichen Stoffen hinzutropfen ließ. Die Tabelle gibt nur die nach diesem Verfahren gewonnenen Ergebnisse wieder:

Tabelle 4.

		Reaktion
Metalle:	K, Mo, W, Fe, Rh, Ir, Os	Feuererscheinung
	Na, Ca	zunächst nicht wegen Krustenbildung, aber heftig beim Erwärmen
	Mg, Al, Cu, Ag, Pb, Zn, Sn	zunächst nicht, wohl aber explosionsartig nach Zündung mit Kohle
	Pd, (?), Pt	nicht
	Hg	langsam
Nichtmetalle:	Si, Prot, As, Sb, S[1]), Se, Te, Br[2]), J[3])	Feuererscheinung
Wasser:	H_2O	Bildung von SiF_4 u. einer roten, etwa bei -70^0 erstarrenden Flüssigkeit (ClOF?)
Oxyde:	MgO*), CaO*), Al_2O_3*), La_2O_3, TiO_2, SnO_2, PbO_2*), V_2O_5*), Ta_2O_5*), CrO_3[4]), Cr_2O_3*), MoO_3*), WO_3*), MnO_2*), P_2O_5, B_2O_3, As_2O_3	durchweg lebhaft, zum Teil unter Feuererscheinung [mit *) bezeichnet]
	ZnO, HgO, SiO_2[5]), ZrO_2, ThO_2, Fe_2O_3	nicht
Salze u. sonstige anorganische Verbindungen:	KJ, K_2CO_3, $AgNO_3$, HgJ_2*), WC, Glaswolle u. -pulver*), Quarzwolle[5]), H_2SO_4 conc. HNO_3 rauch., NaOH 10%ig	lebhaft, zum Teil unter Feuererscheinung *)
	NaCl, K_2SO_4, KNO_3, $HgSO_4$, $HgCl_2$	nicht
Gase:	H_2, SO_2[6]), H_2S[6]), NH_3[6]), Leuchtgas	Entzündung
Kohlenstoff und organische Verbindungen:	Graphit[7]), Graphitpulver[7]), Holzkohle	Feuererscheinung
	Benzol, Aether, Eisessig, CCl_4	sehr heftig, zum Teil explosionsartig (CCl_4 erst beim Erwärmen)
	Paraffinfett, Hochvakuumfett, Pizein, Tuch, Watte, Papier, Holz	sofortiges Aufflammen
	Gummischlauch	lebhaft unter Gasentwicklung, er wird dabei weiß und brüchig

Anmerkungen:

[1]) S reagiert unter Bildung weißer Dämpfe, Geruch ähnlich S_2Cl_2.

[2]) Br reagiert ohne Feuererscheinung unter Bildung einer rötlichen Flüssigkeit, die nicht mehr nach Br riecht und zwischen 0 ° und Zimmertemperatur vollständig verdampft (wahrscheinlich BrF_3).

[3]) J verbrennt unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit, die bei 0 ° nicht fest wird, an der Luft raucht, Glas verätzt und mit Wasser, Benzol und Aether heftig reagiert (wahrscheinlich JF_5).

[4]) CrO_3 reagiert heftig unter Bildung brauner Dämpfe (CrO_2F_2?).

[5]) Vollkommen trocknes Quarzglas, auch Quarzwolle reagiert langsam, wird bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren dagegen schnell verätzt; es entsteht ein grünes Gas und eine rote, leicht flüchtige Flüssigkeit; gelegentlich beobachtet man an der Oberfläche auch die Bildung farbloser langer Nadeln.

[6]) SO_2, H_2S und NH_3 bilden weiße Nebel.

[7]) Graphit und Graphitpulver reagieren nur teilweise unter Feuererscheinung.

III. Die physikalischen Konstanten.

Die Schmelztemperatur und der Dampfdruck des ClF_3 wurden in der von Ruff und Laaß [1]) beschriebenen Weise bestimmt.

a. Die Schmelztemperatur.

Aus den Zeit-Temperaturkurven ergab sich die Schmelztemperatur des ClF_3 in der Mischung der festen und flüssigen Phase zu rd. −83 ° C.

b. Der Dampfdruck.

Da sich während der Dampfdruckmessungen die Apparatur allmählich mit einem grünen Gas füllte, wurde diese vor Bestimmung jedes einzelnen Punktes bei −20 ° ca. 5 Minuten lang ausgepumpt. Die für das gereinigte Fluorid gefundenen Werte sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

[1]) Z. f. anorgan. Ch. **183** (1929) 214.

Tabelle 5.

t°C. abgeles.	T abs.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	p mm	log p
−62	211,2	4,735	25,55	1,41
−42	231,2	4,325	58,30	1,77
−32,5	240,7	4,155	117,20	2,07
−11	262,2	3,810	336,60	2,53
± 0	273,2	3,66	495,0	2,69

Sie entsprechen der Gleichung:

$$\log p = 7{,}42 - 1{,}292 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T}$$

Für 760 mm ergibt sich 11,3° C und für 0° C 495 mm. Hieraus folgt die Verdampfungswärme $l_s = 5{,}78$ Cal./Mol.; $\frac{l_s}{T_s} = 20{,}31$ und die kritische Temperatur = 426,7° abs. = 153,5° C.

Auch für das rohe Fluorid wurde eine Dampfdruckgleichung aufgestellt:

$$\log p = 7{,}30 - 1{,}233 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T};$$

sie führt zu einer Siedetemperatur von rd. +6° C bei 760 mm. Es muß zunächst noch dahin gestellt bleiben, durch welche leichter flüchtige Molekülart der höhere Dampfdruck bedingt ist. Zur Kennzeichnung des reinen ClF_3 eignet sich am besten der Dampfdruck bei 0° C von 490 ± 5 mm.

Bei der Wiederholung der Messungen und einer genaueren Bestimmung der physikalischen Konstanten des ClF_3 wurde seiner Reaktionsfähigkeit mit Quarzglas in Gegenwart von Feuchtigkeit und vor allem mit Hahnfett und Pizein in weitestem Maße Rechnung getragen. Es wurde daher eine ähnliche Apparatur verwendet, wie sie weiter unten bei der Abhandlung des ClF in Fig. 3 dargestellt ist. Die Fraktionierkolonne, die beiden Dichtekolben und die Gefäße a und b wurden fortgelassen. Das frisch dargestellte ClF_3 wurde sofort in das Gefäß F überdestilliert, nachdem in Gefäß c zunächst der Vorlauf bis 0° kondensiert und das Gefäß dann abgeschmolzen worden war. Dann wurde das ClF_3 nochmals auf 0° erwärmt und während Pumpens mit der A-Kohle und Einkühlen des Gefäßes d der

Hahn H und schließlich das Gefäß d abgeschmolzen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6.

1	2	3	4	5	6	7
t° abgeles.	T abs.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	p mm	log p	p korr.	log p korr.
− 87,8	185,7	5,385	184,8	2,267	—	—
− 63,2	210,0	4,762	208,1	2,318	18,6	1,269
− 45,6	227,6	4,394	265,4	2,424	66,6	1,843
− 29,8	243,4	4,108	340,8	2,533	140,0	2,146
− 9,8	263,4	3,796	543,6	2,735	336,6	2,526
− 18,2	255,0	3,922	457,9	2,661	235,6	2,372
− 36,3	236,9	4,221	294,8	2,469	96,1	1,982
− 49,0	224,2	4,460	244,8	2,389	50,3	1,701
− 55,2	218,0	4,587	225,5	2,353	33,2	1,521
− 74,0	199,2	5,020	196,5	2,293	11,2	1,049

Die in Spalte 1 bis 5 aufgeführten Zahlen weisen sehr große Abweichungen von den vorher gefundenen Werten auf. Diese Erscheinung kann nur damit erklärt werden, daß sich während der Messungen SiF_4 gebildet hatte, welches seinerseits die hohen Werte für die gemessenen Dampfdrucke bewirkte. Der bei 185,7° abs. gemessene Dampfdruck von 184,8 mm konnte sich nur aus den Dampfdrucken des SiF_4 und des ClF_3 bei diesen Temperaturen zusammensetzen. Da das ClF_3, wie aus vorherigen Messungen hervorgeht, bei 185,7° abs. einen Dampfdruck von 5,1 mm hat, mußte der des SiF_4 179,7 mm bei dieser Temperatur betragen. Dieser Wert mußte sich bei den verschiedenen Versuchstemperaturen stets ändern. Auch hatte nur $^1/_3$ der Apparatur Versuchstemperatur, während $^2/_3$ Zimmertemperatur hatten. Diese beiden Umstände sind in nachstehender Berechnung berücksichtigt worden. Es bedeutet im folgenden: p_1 den berechneten Dampfdruck des SiF_4 bei der absoluten Versuchstemperatur T_1, der von dem gemessenen Dampfdruck in Abzug zu bringen ist; p_a den zuerst gemessenen Dampfdruck des SiF_4 von 184,8 mm vermindert um 5,1 mm für den Dampfdruck des ClF_3 bei der Temperatur $T_a = 185{,}7°$ abs. und T_z Zimmertemperatur $= 22°$ C $= 293{,}2°$ abs.

Für das reduzierte Volumen V_0 des Gases bei den Temperaturen T_a und T_1 ergibt sich:

$$V_0 = \frac{2}{3} \cdot V_a \frac{T_0 \cdot p_a}{T_z \cdot p_0} + \frac{1}{3} V_a \frac{T_0 \cdot p_a}{T_a \cdot p_0}$$ und,

da das Volumen der Apparatur (V_a) konstant bleibt

$$V_0 = \frac{2}{3} \cdot V_a \frac{T_0 \cdot p_1}{T_z \cdot p_0} + \frac{1}{3} V_a \frac{T_0 \cdot p_1}{T_1 \cdot p_0}$$

Da die Ausdrücke für V_0 in beiden Fällen gleich sein müssen, gilt:

$$\frac{2p_a}{T_z} + \frac{p_a}{T_a} = \frac{2p_1}{T_z} + \frac{p_1}{T_1} \text{ oder}$$

$$p_1 = p_a \frac{T_1 (2T_a + T_z)}{T_a (2T_1 + T_z)}$$

Die auf diese Weise korrigierten Dampfdrucke des ClF_3 sind in den Spalten 6 und 7 aufgezeichnet. Sie stimmen annähernd mit den früher gefundenen Werten überein.

Da sich diese Versuchsanordnung nicht bewährt hatte, wurden die Messungen wiederholt, indem besonders der Bildung von SiF_4 Rechnung getragen wurde. Es wurde dieselbe Apparatur verwendet, nur wurde der Hahn H nicht abgeschmolzen. Die Reinigung des Rohfluorids erfolgte in derselben Weise wie oben geschildert. Die Durchführung der Messungen wurde dahingehend abgeändert, daß vor jeder Bestimmung eines Punktes der zu der vorangegangenen Messung verdampfte Teil des ClF_3 durch ca. 3 Minuten langes Pumpen entfernt wurde. Nachstehende Tabelle gibt die Ergebnisse dieser Messungen wieder:

Tabelle 7.

1	2	3	4	5
t° abgeles.	T abs.	$\frac{1}{T} 10^3$	p mm	log p
−70,0	203,2	4,921	15,2	1,181
−58,2	215,0	4,652	29,2	1,465
−49,9	223,3	4,479	46,7	1,669
−39,7	233,5	4,282	97,3	1,988
−29,9	243,3	4,110	129,8	2,112
− 5,8	267,4	3,740	396,4	2,589
+ 0	273,2	3,660	493,2	2,693
−19,4	253,8	3,940	229,6	2,361
−40,0	233,2	4,288	75,5	1,878
−43,8	229,4	4,358	57,4	1,759
−56,7	216,6	4,616	34,4	1,537
−66,6	206,8	4,835	16,7	1,223

Die in Tabelle 6 Spalte 6 und Tabelle 7 Spalte 4 aufgeführten Werte werden durch die Gleichung

$$\log p = 7{,}1334 - 1{,}2131 \frac{1}{T} \cdot 10^3$$

wiedergegeben. Für 760 mm ergibt sich

$$T_s = 285{,}26^0 \text{ abs.} = 12{,}06^0 \text{ C.}$$

Die Verdampfungswärme beträgt dann

$$l_s = 5{,}5475 \text{ Cal/Mol.}$$

Die Trouton'sche Konstante berechnet sich zu

$$\frac{l_s}{T_s} = 19{,}45.$$

Für die kritische Temperatur findet man

$$T_k = 154{,}69^0 \text{ abs.} = 118{,}51^0 \text{ C.}$$

Die Schmelztemperatur wurde in der oben geschilderten Weise zu $-82{,}6^0$ C gefunden.

c. Die Gasdichte.

Zur Bestimmung der Dampfdichte des ClF_3 wurden zwei Quarzdichtekolben ohne Hähne in folgender Weise gefüllt. Das in einer Quarzfalle eingefrorene ClF_3 wurde zu einem Teil in den ersten Dichtekolben überdestilliert und dort eingefroren. Das im Dichtekolben eingefrorene ClF_3 war fast weiß; nur an der Oberfläche war es etwas rötlich-gelb gefärbt. Während die Falle nun stärker eingekühlt wurde, wurde der Kolben allmählich auf 0^0 erwärmt und schließlich auf ca. $+12^0$, bis nur noch Gas im Kolben war. Der Druck wurde auf etwas unter 1 Atm. gehalten. Der Kolben wurde nun wieder auf 0^0 gehalten und, als der Druck konstant blieb, abgeschmolzen. Mit dem zweiten Kolben wurde ebenso verfahren. Die Kolben waren in ähnlicher Weise getrocknet worden, wie es im folgenden beim ClF geschildert wird. Am Boden der Kolben befand sich ein mit einer Einschnürung versehener Ansatz. Nach hinreichendem Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes wurden die Kolben an diesen Stellen zugeschmolzen. — Das Gas in beiden Kolben war farblos. Die Bestimmungen ergaben folgende Werte:

Tabelle 8.

Vol. d. Kolb. ccm	Temp. abs. bei der Füllung	p mm	Gew. d. Gases gr	Molekulargewicht
209,6	273,2	748,4	0,8458	91,84
216,5	273,2	743,6	0,8668	91,71

Die Abweichungen vom theoretischen Wert 92,46 rühren daher, daß sich das Gewicht der Kolben trotz sorgfältigsten Trocknens infolge Reaktion des ClF_3 mit dem Quarzglas geändert hatte.

Der Versuch, den Kolbeninhalt mit 10%iger Natronlauge zu absorbieren, scheiterte, da der Kolben infolge der Heftigkeit der Reaktion zertrümmert wurde. Der zweite Kolben wurde stehen gelassen, um evtl. eintretende Veränderungen des Gases beobachten zu können. Nach ungefähr 2 Tagen bereits hatte sich das Gas grünlich gefärbt und der Kolben war stark verätzt.

d. Die Dichte des flüssigen ClF_3.

Das Pyknometer wurde in demselben Apparat gefüllt, wie er zum Füllen der kleinen Quarzkugeln für Analysen benutzt worden war (s. Fig. 1). Die Falle wurde zunächst auf -20^0 erwärmt und das Pyknometer eingelassen. Dann wurde ca. 5 Minuten gepumpt und im Anschluß daran wieder auf -80^0 gekühlt. Nun wurde auf ca. 2 mm abgepumpt und dann trockene Luft eingelassen. Das gefüllte Pyknometer wurde nun schnell herausgenommen, in flüssiger Luft gekühlt und an die Quarzapparatur angeschmolzen. Nachdem die Apparatur aus einem Vorratsgefäß mit ClF_3 gefüllt war, wurde das Pyknometer auf 0^0 erwärmt, das Vorratsgefäß stärker eingekühlt und soviel ClF_3 aus dem Pyknometer abdestilliert, bis dieses nur noch eine der Skala entsprechende Menge enthielt. Das Pyknometer wurde nun langsam von unten her in flüssiger Luft gekühlt und dann abgeschmolzen. Die Messungen ergaben folgende Zahlen:

Tabelle 9.

Temp. t^0 C	Dichte	Temp. t^0 C	Dichte
$-84{,}3$[1])	2,158	$-45{,}3$	1,936
$-81{,}0$	2,052	$-37{,}4$	1,919
$-80{,}0$	2,035	$-31{,}6$	1,900
$-78{,}4$	2,026	$-29{,}9$	1,891
$-68{,}3$	2,002	$-20{,}0$	1,866
$-64{,}5$	1,987	-11.8	1,845
$-58{,}0$	1,972	$-10{,}2$	1,840
$-53{,}0$	1,958	± 0	1,808
$-49{,}2$	1,950		

[1]) Bei $-84{,}3^0$ C war das ClF_3 unterkühlt

Die gefundenen Werte werden durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$d = 2{,}5832 - 0{,}00284\ T.$$

Hieraus berechnet sich die Dichte am Siedepunkt zu $d_s = 1{,}774$ und dementsprechend das Molekularvolumen bei der Siedetemperatur zu 52,12.

e. Die Bildungswärme des ClF_3.

Der Bestimmung dieser Größe standen zunächst erhebliche Schwierigkeiten im Wege, da infolge der hohen Reaktionsfähigkeit des ClF_3 die Auswahl eines geeigneten Versuchsmaterials sehr erschwert war. Es schien unter allen Umständen geboten, die Verwendung von Quarzglas zu vermeiden, da durch die Bildung von SiF_4 und anderen Reaktionsprodukten und die damit verbundenen Korrekturen die Genauigkeit der Messungen stark beeinträchtigt worden wäre. Aus diesem Grunde wurden auch die Versuche, das ClF_3 in kleine Kugeln zu füllen und in einer gewöhnlichen Bombe in Wasserstoff-Atmosphäre zu verbrennen, aufgegeben. Am geeignetsten erwies sich schließlich das Kalorimeter, das von Ruff und Menzel zur Bestimmung der Bildungs-

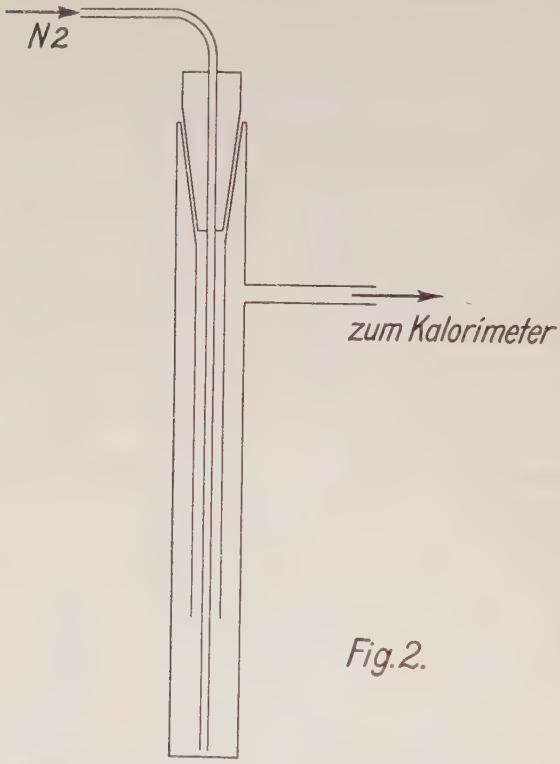

Fig. 2.

wärme des OF_2 benutzt und von ihnen eingehend beschrieben worden ist[1]). Als Vorratsgefäß für das ClF_3 wurde ein Gefäß aus Kupfer, wie es Fig. 2 darstellt, verwendet. Ebenso wurde die Zuleitung vom Vorratsgefäß bis zum Kalorimeter aus Kupfer angefertigt. Diese Zuleitung hatte einen Ansatz mit einem Kupferhahn, wodurch der Anschluß an eine Pumpe ermöglicht wurde; sie führte zunächst zu einem Kupfer-Membran-Ventil, wie es dem Prinzip nach von Bodenstein beschrieben worden ist[2]), und von hier aus zum Kalorimeter. Mit Hilfe eines Dreiwegehahnes konnte der Stickstoffstrom so geleitet werden, daß er entweder auf dem direkten Wege in das Kalorimeter gelangte, oder aber er wurde erst durch das Vorratsgefäß geleitet, dort mit ClF_3 beladen und gelangte dann durch das Ventil in das Kalorimeter.

Die Eichung des Kalorimeters erfolgte auf elektrischem Wege nach einer von v. Wartenberg empfohlenen Methode[3]). Als Wärmequelle diente ein elektrischer Widerstandsofen von bekanntem Widerstand, dessen Heizwickelung aus Konstantandraht bestand. Die zugeführte Energie wurde durch ein Silbercoulometer gemessen. Der kleine Ofen hatte einen Widerstand von 44,38 Ohm; die Berechnung des Wasserwertes erfolgte dann nach

$$W = \frac{m^2 \cdot 44{,}38}{5{,}230 \cdot t \cdot \triangle t}$$

Es bedeutet hier m die abgeschiedene Menge Silber in mg, t die Zeit in Sekunden und $\triangle t$ die beobachtete Temperaturerhöhung. Die Eichung nahm bei Stromstärken von 0,7 bis 0,8 Amp. und Spannungen von 35 bis 40 Volt 10 bis 15 Minuten in Anspruch. Die Temperaturerhöhung $\triangle t$ wurde entsprechend denen bei den Hauptversuchen von 1 bis 1,5° gewählt. Vor jedem Versuch wurde die Wärme der Funkenstrecke wie auch der Wasserwert neu ermittelt.

Vor Ausführung eines Versuches wurde zunächst die Luft im Kalorimeter durch den Stickstoffstrom, der eine Geschwindigkeit von 10 ccm/Minute hatte, verdrängt. Das Vorratsgefäß mit ClF_3 wurde nun auf 0° erwärmt und ca 5 Minuten gepumpt. Während dieser Zeit wurde auch der Wasserstoffstrom in Gang gesetzt. Dann wurde der Hahn nach der Pumpe geschlossen,

[1]) Z. f. anorgan. Ch. **190** (1930) 262.
[2]) Z. f. physikal. Ch. **85** (1913) 305.
[3]) Z. f. Elektrochemie **36** (1930) 254.

das Ventil geöffnet, die Funkenstrecke eingeschaltet und der Stickstoffstrom durch das Vorratsgefäß geleitet. Nach ungefähr 10 bis 15 Minuten war eine Temperaturerhöhung von 0,8 bis 1,5° zu beobachten. Das Ventil wurde nun geschlossen, der Stickstoff direkt in das Kalorimeter geleitet, die Funkenstrecke unterbrochen und das Vorratsgefäß in flüssiger Luft gekühlt. Um mit den abziehenden Gasen evtl. mitgeführten Fluor- und Chlorwasserstoff noch aufzufangen, wurden hinter das Kalorimeter noch zwei mit 20%iger Natronlauge beschickte kupferne Absorptionsgefäße geschaltet. Die Absorption war aber bereits im Kalorimeter eine vollständige.

Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse einiger Versuche wieder:

Tabelle 10.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Vers. Nr.	analyt. gef. Fluor gr	analyt. gef. Chlor gr	Atom-verhältnis	verbrannt ClF_3 gr	verbrannt Cl_2 gr	Ges. Reakt. Wärme Cal.	Korrektur Cal.	Reaktionswärme Cal./Mol.
1	0,6211	0,3888	1 : 2,98	1,0075	0,0024	2,7610	1,22127	141,40
2	0,3043	0,2181	1 : 2,60	0,4935	0,0288	1,2405	0,63485	113,46
3	0,6996	0,4741	1 : 2,75	1,1348	0,0388	2,8957	1,42175	120,17
4	0,8196	0,5034	1 : 3,03	1,3295	—	3,4495	1,71660	120,52
5	0,3034	0,1911	1 : 2,96	0,4921	0,0024	1,2669	0,59640	125,98

Auf Grund der gefundenen Reaktionswärmen läßt sich die Bildungswärme des ClF_3 nach folgenden Gleichungen berechnen:

1. $ClF_3 + 2H_2 = HCl + 3HF + X$ (X = Reaktionswärme)
2. $3/2\ F_2 + 3/2\ H_2 = 3HF + 3 \cdot 64{,}5$ (v. Wartenberg)
3. $1/2\ Cl_2 + 1/2\ H_2 = HCl + 21{,}35$ (Roth)

$$3/2\ F_2 + 1/2\ Cl_2 = ClF_3 + 214{,}85 - X$$

Die Bildungswärme des ClF_3 berechnet sich dann zu:

$$3/2\ F_2 + 1/2\ Cl_2 = ClF_3 + \left\{\begin{array}{r} 73{,}45 \\ 101{,}39 \\ 94{,}68 \\ 94{,}33 \\ 88{,}87 \end{array}\right\} \text{ im Mittel } 90{,}54 \text{ Cal./Mol.}$$

Die in Spalte 3 angegebenen Zahlen geben das Atomverhältnis der gefundenen Gesamtmengen Chlor und Fluor an.

Dieses Verhältnis liegt, mit Ausnahme von Versuch 4, stets tiefer als das theoretisch zu erwartende 1 : 3. Es ist dies damit zu erklären, daß beim Durchgang durch die Kupferleitung eine gewisse Menge ClF_3 mit dem Kupfer reagierte unter Bildung von CuF und CuF_2 und Freiwerden von Cl_2. Die Menge des auf diese Weise in das Kalorimeter gelangten Chlors läßt sich auf Grund des Analysenergebnisses berechnen und ist in Spalte 5 angegeben. Die in Spalte 7 mitgeteilten Zahlen setzen sich zusammen aus den Hydratations- und Neutralisationswärmen des aus dem analytisch gefundenen Fluor und Chlor gebildeten Fluor- und Chlorwasserstoff und der Bildungswärme des aus dem freien Chlor entstandenen Chlorwasserstoff. Diese Korrekturen sind von den Gesamtreaktionswärmen in Abzug zu bringen; sie sind zu groß, als daß sie die Zuverlässigkeit des Endergebnisses nicht erheblich beeinträchtigten. Aber auch schon die Ausgangszahlen (Reaktionswärmen) zeigen beträchtliche Schwankungen. Sie rühren davon her, daß der vor jedem Versuch gemessene Wärmewert[1]) der Funkenstrecke dem Wert während des Versuches nicht entsprach. Diese Unstimmigkeit wurde durch sehr starke Salzbildung verursacht, die zur Verkrustung des unteren Pols der Funkenstrecke führte und teilweise soweit ging, daß der Abstand der beiden Pole durch die Salze überbrückt wurde und auf diese Weise Kurzschluß entstand. Das Versagen der Funkenstrecke führte dann dazu, daß das Chlor-3-fluorid, sobald es sich in genügender Konzentration angereichert hatte, sich mit dem Wasserstoff explosionsartig entzündete, in einigen Fällen auch mit der Hartgummiisolierung reagierte, in der Weise, daß diese zum Teil verbrannte.

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen können die gefundenen Werte, deren Mittel etwa 90,54 Cal. ist, nur zu dem Schluß verwendet werden, daß die Bildungswärme des ClF_3 ungefähr den dreifachen Betrag der Bildungswärme des Chlor-1-fluorids haben dürfte. Von einer genaueren Bestimmung dieser Größe soll zurzeit Abstand genommen werden; sie wird im Zusammenhang mit der Bestimmung der Bildungswärmen der anderen Halogenfluoride auf einem anderen Wege erneut versucht werden.

[1]) Der vor den Versuchen gemessene Wärmewert der Funkenstrecke schwankte zwischen 0,003 und 0,005° pro Minute.

IV. Die Reaktion: $ClF_3 + SiO_2 + H_2O$.

Durch ein mit einer feinen Feuchtigkeitsschicht und mit Quarzsplittern gefülltes Quarzrohr wurde ClF_3 geleitet. Die Reaktionsprodukte wurden in einer in flüssiger Luft gekühlten Quarzfalle aufgefangen. Den Abschluß bildete eine weitere ebenfalls in flüssiger Luft gekühlte Gasfalle. Die Reaktion vollzog sich unter starker Erwärmung des Quarzrohres. Wegen der teilweise mit großer Heftigkeit vor sich gehenden Reaktion, die bei starker ClF_3-Konzentration mitunter sogar explosionsartig verlief, mußte die Apparatur mehrfach geändert werden. Schließlich wurde folgende Versuchsanordnung getroffen, die mit genügender Sicherheit und guter Ausbeute arbeitete. An die das ClF_3 enthaltende Quarzfalle wurde ein mit Glaswolle gefülltes Glasrohr angeschlossen, an dieses eine in flüssiger Luft gekühlte Quarzfalle zur Aufnahme der Reaktionsprodukte und eine weitere in flüssiger Luft gekühlte Gasfalle zur Aufnahme evtl. mit dem Stickstoffstrom mitgeführter unkondensierter Reaktionsprodukte. Während der Durchführnng der Reaktion wurde das Chlor-3-fluorid auf 0° erwärmt und durch einen feuchten Stickstoffstrom in das Glasrohr mitgeführt. Der Stickstoff wurde vor seinem Eintritt in die das ClF_3 enthaltende Quarzfalle durch einen mit 60° warmem Wasser beschickten Intensivwäscher geleitet; letzterer diente gleichzeitig als Blasenzähler. Durch Aenderung der Temperatur des ClF_3 und der Geschwindigkeit des Stickstoffstromes konnte die Geschwindigkeit des Umsatzes sowie seine Intensität nach Belieben variiert werden. Für jeden Versuch mußte das Glasrohr und die Glaswolle erneuert werden. Vor allem letztere wurde stets vollkommen verbraucht und selbst das Glasrohr war so stark in Anspruch genommen, daß es meist nach längerer Versuchsdauer (ca. 10 Stunden) Sprünge erhielt und zerfiel. Die aufgefangenen Reaktionsprodukte waren im festen Zustand weiß, gelb und rot bis tiefbraun gefärbt. Die bis −20° übergehenden Anteile wurden in eine Fraktionierkolonne aus Quarz überdestilliert und zunächst innerhalb weiter Temperaturgrenzen voneinander getrennt.

Als 1. Fraktion wurde innerhalb −120 bis −85° ein Gas kondensiert, das bei der Temperatur der flüssigen Luft schwach gelblich, fast rein weiß gefärbt war. Nach weiterem zweimaligem Fraktionieren war es rein weiß und sublimierte zwischen −96 und −94°. Drei Bestimmungen ergaben für die Gasdichte folgende Werte:

Tabelle 11.

Vol. d. Kolb. ccm	Temp. abs. bei der Füllung	mm Hg	Gew. d. Gases gr	Molekulargewicht
194,94	273,2	753,6	0,9032	104,71
208,90	273,2	761,4	0,9702	103,89
198,80	273,2	758,1	0,9282	104,90

Die Fraktion bestand also im wesentlichen aus SiF_4. Weit schwieriger gestaltete sich die Untersuchung der nächst flüchtigen Anteile.

Als 2. Fraktion wurden die von -85 bis -40^0 übergehenden Anteile getrennt. Sie waren, mit Ausnahme ganz geringer Teile, ziegelrot gefärbt. Aus Gründen der Vorsicht wurde bei Unterdruck gearbeitet. Eine Wiederholung der Fraktionierung erwies sich als unzweckmäßig. Anscheinend trat beim Verdampfen teilweise Zersetzung ein, oder aber das Gas reagierte mit dem Quarzglas. Der Schmelzpunkt wurde in mehreren Versuchen bei $-69^0 \pm 1^0$ gefunden. Bei -44^0 füllte sich die Apparatur über der roten Flüssigkeit mit einem tiefgrünen Gas. Zum Vergleich wurde je ein Dichtekolben mit diesem Gas und mit Chlor gefüllt. Die Färbung des Chlors war bedeutend heller. Um bekannte Chloroxyde konnte es sich hier auch nicht handeln, da deren Dampfdrucke bei den angewendeten Temperaturen noch nicht in solchem Umfange bemerkbar sind. Wurde die rote Flüssigkeit längere Zeit auf -40^0 gehalten, so machte sich nach einiger Zeit eine Dampfdruckerhöhung bemerkbar. Für die Gasdichte wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 12.

Vol. d. Kolb. ccm	Temp. abs. bei der Füllung	mm Hg	Gew. d. Gases gr	Molekulargewicht
189,38	273,2	431,2	0,3294	68,71
202,43	273,2	561,8	0,4374	65,51
194,94	273,2	473,1	0,3649	67,39

Eine analytische Untersuchung des Kolbeninhaltes war nicht möglich, da infolge der Heftigkeit der Reaktion die Absorption mit 10%iger Natronlauge mißlang; die Flüssigkeit wurde herausgeschleudert, wobei ein Teil des Gases verloren ging.

Die Färbungen des Gases sowie auch die Schmelztemperatur deuteten darauf hin, daß es sich um dasselbe Gas handelte, wie es früher schon häufig beobachtet wurde und das letzten Endes der Grund für diese Untersuchungen war. Seiner Zeit wurde bereits darauf hingewiesen, daß es sich möglicherweise um ein Chloroxyfluorid handeln konnte, etwa der Zusammensetzung ClOF. Die bisherigen Untersuchungen haben nichts ergeben, was gegen diese Annahme spricht. Andererseits aber liefern die für die Gasdichte gefundenen Werte auch keinen hinreichenden Beweis. Diese Werte weichen alle von dem theoretischen 70,46 ab. Diese Tatsache könnte jedoch damit erklärt werden, daß die Dichtekolben infolge der Reaktion des Gases mit dem Quarzglas nie reines ClOF enthielten. Wurde der Dichtekolben in flüssiger Luft gekühlt, so zeigte sich auch, daß der Inhalt zum größten Teil gelblich-weiß und tiefrot gefärbt war. Versuchsweise wurde daraufhin eine größere Menge dieses Gases in der Quarzapparatur umdestilliert. Die anfangs ziegelrote Farbe vertiefte sich zusehends und wurde schließlich rotbraun; ein geringerer Teil war gelblich-weiß gefärbt. Dieser wurde zunächst isoliert und schließlich als SiF_4 festgestellt, ebenso wie Fraktion 1. Die erstgenannten Anteile verhielten sich ebenso wie die im folgenden beschriebene 4. Fraktion. Das Auftreten von SiF_4 spricht entschieden dafür, daß eine Reaktion mit Quarzglas stattfindet. Diese könnte folgenden Verlauf haben:

$$4ClOF + SiO_2 \longrightarrow SiF_4 + 2Cl_2O + O_2.$$

Damit würde auch die oben erwähnte Druckerhöhung eine genügende Erklärung finden.

Die 3. Fraktion enthielt die von -40 bis -25^0 übergehenden Anteile, die nach wiederholtem Fraktionieren in festem Zustand gelb gefärbt waren. Das Schmelzen wurde bei -100^0 C beobachtet; bei -34^0 C wurde der Druck von 1 Atm. erreicht. Für die Gasdichte wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 13.

Vol. d. Kolb. ccm	Temp. abs. bei der Füllung	mm Hg bei der Füllung	Gew. d. Gases gr	Molekulargewicht	Chlor analyt. gefunden
216,50	273,2	748,1	0,6740	70,88	0,6729
208,91	273,2	754,7	0,6582	71,11	0,6575
216,50	273,2	758,3	0,6844	71,01	0,6834

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, war dieses Gas Chlor.

Die 4. Fraktion, der beim Umdestillieren in die Kolonne verbliebene Rest, war bei -20^0 eine ölige tiefrote Flüssigkeit, in festem Zustand rot bis braun gefärbt, deren Schmelztemperatur zwischen -60 und -50^0 lag. Bei allmählichem Erwärmen füllte sich die Apparatur mit einem gelblich-grünen Gas. Alle weiteren Untersuchungen dieser Fraktion wurden dadurch vereitelt, daß sich stets äußerst heftige Explosionen ereigneten, die den größten Teil der Apparatur zerstörten. Es machte sich dann ein nicht gerade unangenehmer aber erstickender Geruch bemerkbar, der von dem des Chlors und der Chlorfluoride verschieden war. Es ist möglich, daß es sich hier um ein Gemisch von Chloroxyden — Cl_2O und ClO_2 — handelte, deren Berührung mit Hahnfett und Pizein zu den heftigen Explosionen führte.

Den oben wiedergegebenen Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß die Reaktion $ClF_3 + SiO_2 + H_2O$ neben SiF_4, Cl_2 und Chloroxyden als Endprodukten ein Gas, etwa der Zusammensetzung ClOF, liefert, das seinerseits infolge seiner Reaktionsfähigkeit mit Quarzglas ebenfalls zu den erstgenannten Endprodukten führt.

B. Das Chlor-1-fluorid.

I. Die Reinigung des ClF.

Die Darstellung des ClF erfolgte in der von O. Ruff, E. Ascher und F. Laaß angegebenen Apparatur und Weise[1]). Die Reinigung des Rohproduktes sowie auch die Messungen wurden unter Vermeidung von Schliffstellen und Hähnen in der nachstehend skizzierten Quarzapparatur durchgeführt (Fig. 3), wie sie inzwischen mehrfach verwendet wurde und in ähnlicher Form von Ruff und Menzel bereits beschrieben worden ist[2]). Die Zahlen 1—9 bezeichnen die Abschmelzstellen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß bei Berührung des ClF mit Hahnfett oder Pizein Reaktionen stattfanden, sodaß auf diese Weise nie ein völlig reines Produkt zu erhalten war. Zunächst wurde die Gesamtapparatur sorgfältigst getrocknet. Zu diesem Zweck wurden an das Ende der Apparatur 2 in flüssiger Luft gekühlte Gasfallen angesetzt und hinter diese noch je 2 mit P_2O_5 be-

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **176** (1928) 265.
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **202** (1931) 51.

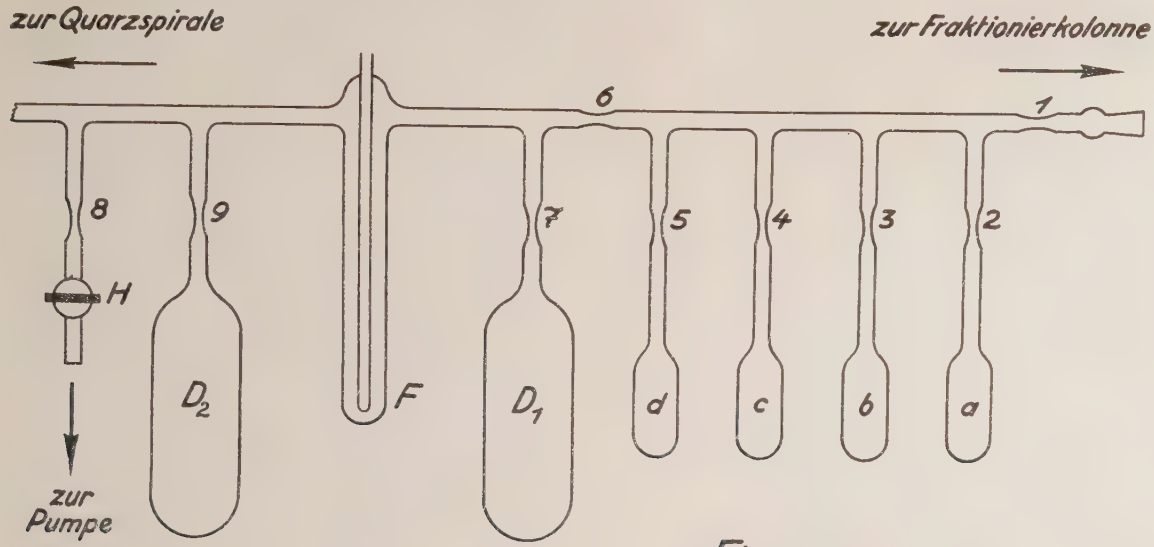
zur Quarzspirale
zur Fraktionierkolonne
6
1
8
9
7
5
4
3
2
H
D_2
F
D_1
d
c
b
a
zur Pumpe

Fig. 3.

schickte Röhrchen und mit conc. H_2SO_4 beschickte Waschflaschen geschaltet. Mit Ausnahme der das ClF enthaltenden Falle wurde nun die Apparatur unter gleichzeitigem Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes ausgeglüht. Am Ende dieses Trocknungsverfahrens wurde noch während des Auspumpens die Apparatur hinter der das ClF enthaltenden Falle zugeschmolzen. Das rohe Fluorid wurde dann in dem Temperaturbereich von -120 bis -90^0 in die Fraktionierkolonne, wie sie eingehend von Ruff und Menzel beschrieben worden ist[1]), eindestilliert. Durch Heizen der Spirale wurde der Kolonneninhalt erwärmt und verdampft. Sobald sich Atmosphärendruck eingestellt hatte, wurde durch Einkühlen des Gefäßes a das Destillat in diesem kondensiert, wobei durch entsprechendes Einkühlen des Gefäßes der Druck stets auf 1 Atmosphäre gehalten wurde. Bei Eintreten von Temperaturkonstanz in der Kolonne wurde das Gefäß a stark eingekühlt und abgeschmolzen, das Destillat nun in Gefäß b aufgefangen. Die Temperaturkonstanz trat bei -100^0 ein. Sobald in der Kolonne ein Temperaturanstieg zu beobachten war, wurde die Heizung ausgeschaltet, die Kolonne stark eingekühlt und ebenfalls abgeschmolzen. In entsprechender Weise wurde nun der Inhalt des Gefäßes b in das Gefäß F überdestilliert, wobei sich in Gefäß c kein Vorlauf mehr kondensieren ließ. Es war mithin anzunehmen, daß das in F befindliche ClF nunmehr völlig rein war.

II. Die physikalischen Konstanten.

a. Der Dampfdruck.

Vor Ausführung der Dampfdruckmessungen wurde eine Kontrolldichtebestimmung durchgeführt; der Dichtekolben D_1 wurde nach seiner Füllung ebenfalls abgeschmolzen (Tabelle 14). Sodann wurde das in F befindliche ClF auf -120^0 erwärmt und die gesamte Apparatur nochmals während 5 Minuten ausgepumpt; noch während des Pumpens wurde nun, während das Gefäß d in flüssiger Luft gekühlt wurde, der Hahn H bei 8 und anschließend die Schmelzstelle 6 zugeschmolzen. Die Messungen wurden in der von Ruff und Laaß angegebenen Weise ausgeführt (Tabelle 15)[2]). Zur Feststellung, ob mit dem ClF eine Veränderung vor sich gegangen wäre, wurde 24 Stunden nach den ersten Messungen erneut eine Dampfdruckkurve auf-

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **190** (1930) 259.
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **183** (1929) 214.

genommen, die aber denselben Verlauf zeigte (Tabelle 16). Außerdem wurde in gleicher Weise wie oben in Kolben D_2 eine zweite Kontrolldichtebestimmung durchgeführt (Tabelle 14).

Tabelle 14.

Vers. Nr.	Vol. d. Kolb. ccm	Temp.abs. bei der Füllung	mm Hg	Gew. d. Gases gr	Molekulargewicht
1	194,94	273,2	761,90	0,4749	54,46
2	202,43	273,2	758,40	0,4907	54,44

Tabelle 15.

t abgeles.	T abs.	$\frac{1}{T} 10^3$	p mm abgeles.	p Korr.	log. p
—144,8	128,4	7,780	19,00	16,60	1,22
—121,2	152,0	6,579	163,05	160,65	2,206
—113,6	159,6	6,266	300,00	297,60	2,474
—105,8	167,4	5,974	514,80	512,50	2,709
—118,3	155,2	6,443	224,10	221,80	2,346
—139,0	134,2	7,452	36,90	34,60	1,539
—136,3	136,9	7,305	47,50	45,20	1,695
—156,0	117,2	8,532	6,00	3,70	0,57
—146,0	127,2	7,862	16,20	13,90	1,143
—137,3	135,9	7,358	51,00	48,70	1,687
—127,0	146,2	6,840	104,10	101,80	2,007

Tabelle 16.

—129,5	143,70	6,595	90,00	87,60	1,943
—128,2	145,00	6,896	98,00	95,60	1,981
—122,2	151,00	6,623	156,10	153,70	2,187
—114,0	159,20	6,282	277,60	275,20	2,439
—141,0	132,2	7,564	31,60	29,20	1,465
—148,6	124,6	8,026	15,00	12,60	1,100
—152,0	121,2	8,251	11,30	8,90	0,949

Die in Tabelle 15 und 16 aufgeführten Werte werden durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\log p = 7{,}55 - 808{,}3 \frac{1}{T} 10^3.$$

Für 760 mm findet man dann $T_s = 173{,}08^0$ abs. $= -100{,}12^0$ C.
Hieraus ergibt sich
für die Verdampfungswärme $l_s = 3{,}696$ Cal.;
für die Trouton'sche Konstante $\frac{l_s}{T_s} = 21{,}35$
und für die kritische Temperatur $259{,}6^0$ abs. $= -13{,}6^0$ C.

Zur Ermittlung eines Vergleichswertes wurden die im „Lehrbuch der chemischen Physik“ von A. Eucken angegebenen Werte für die Trouton'schen Konstanten einiger Gase (H_2, N_2, O_2, NH_3) in ein Koordinatensystem eingetragen. Es zeigte sich hierbei, daß der für ClF gefundene Wert ebenfalls auf dieser Kurve liegt.

Die erheblichen Differenzen, die bei dem Vergleich der neu ermittelten Dampfdruckkurve mit der von Ruff und Laaß seinerzeit gefundenen zutage treten, lassen sich wohl mit der Annahme genügend erklären, daß bei den damaligen Messungen kein reines ClF verwendet worden ist. Auf diese Weise würde auch der deutliche Knickpunkt der alten Kurve bei $\log p = 1{,}885$ und $\frac{1}{T} 10^3 = 6{,}62$ seine Deutung finden. Als Verunreinigungen kommen vor allem die Kohlenstoffluoride in Betracht, deren Gegenwart seinerzeit bei der Darstellung des ClF noch nicht berücksichtigt wurde. Ferner ist aus Fig. 2 jener Arbeit ersichtlich, daß in der Apparatur, in der die Messungen ausgeführt wurden, Quarzhähne und -schliffe Verwendung fanden; auch diesem Umstand muß nach den späteren Beobachtungen in weitestem Maße Rechnung getragen werden, da es sich hier um eine Reihe von Erscheinungen handelt, wie sie auch beim Chlor-3-fluorid in noch viel größerem Maße zu beobachten sind.

b. Die Schmelztemperatur.

Sie wurde ebenfalls neu ermittelt, anschließend an die Dampfdruckmessungen in derselben Apparatur. Sie wurde durch Aufnahme der Zeit-Temperaturkurve in der Mischung der festen und flüssigen Phase zu $-155{,}6^0$ C gefunden.

c. Die Dichte des flüssigen ClF.

Eine in einem Dichtekolben abgewogene Menge ClF wurde in das mit einer Skala versehene Pyknometer überdestilliert und dieses dann abgeschmolzen. Durch Messen des Druckes in der Apparatur, deren Volumen bekannt war, wurde die in der Apparatur verbliebene Menge ClF ermittelt. Das Pyknometer wurde dann

durch Eintauchen in entsprechende Temperaturbäder auf die gewünschten Temperaturen gebracht und nach Beendigung des Wärmeausgleiches das Volumen der Flüssigkeit im Pyknometer an der Skala abgelesen. Es wurden hierbei folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 17.

t^0 C	Dichte	t^0 C	Dichte	t^0 C	Dichte
—107,3	1,67	—125,4	1,74	—137,6	1,78(5)
—108	1,67(3)	—127	1,75	—140	1,79(5)
—112	1,68(75)	—129	1,75(5)	—142	1,80(5)
—115	1,70	—131	1,76	—144	1,81
—120	1,72	—133,5	1,77	—145	1,82
—123	1,73	—136	1,78	—155,5	1,85(5)

Folgende Gleichung gibt die Werte für die Dichte des flüssigen ClF wieder:

$$d = 2{,}3064 - 0{,}00384\ T.$$

Für die Dichte am Siedepunkt ergibt sich dann $d_s = 1{,}6419$ und hieraus für das Molekularvolumen bei der Siedetemperatur 33,17.

III. Die Reaktion: Schwefel + Chlor-1-fluorid.

Durch ein zur Hälfte mit gepulvertem Schwefel beschicktes Quarzrohr wurde ein mäßiger Chlorfluoridstrom geleitet. In einer dahinter geschalteten, in flüssiger Luft gekühlten Quarzfalle wurden die Reaktionsprodukte aufgefangen. Zum Schutz gegen von außen eintretende Feuchtigkeit wurde eine weitere in flüssiger Luft gekühlte Gasfalle angebracht. Unter starker Erwärmung des Rohres setzte die Reaktion ein. Der Schwefel färbte sich dunkel, und am oberen Teil des Rohres bildete sich eine feine Haut gelber Tröpfchen, die sich später zu einer rötlich-gelben Flüssigkeit verdichteten. Nach kurzer Reaktionsdauer entzündete sich der Schwefel. Das Reaktionsrohr wurde nun durch Wasserberieselung gekühlt, wobei darauf geachtet werden mußte, daß die Kühlung nicht zu stark war, da die Reaktion sonst aussetzte. Die Reaktion pflanzte sich in der Richtung des Gasstromes im Rohre fort, in dem der Schwefel allmählich verschwand und eine rötlich-gelbe Flüssigkeit zurückblieb, von der ein Teil in die Quarzfalle floß.

Als kein Schwefel mehr vorhanden war, setzte die Reaktion des ClF mit der Flüssigkeit ein, was daraus zu entnehmen war, daß die Flüssigkeit sehr bald heller wurde und merklich abnahm. Der Versuch wurde nun abgebrochen. Während anfangs die Reaktionsprodukte bei der Temperatur der flüssigen Luft fest und fast rein weiß waren, traten später auch gelb gefärbte Produkte auf.

Der im Reaktionsrohr verbliebene Teil der Flüssigkeit zeigte den dem S_2Cl_2 charakteristischen Geruch und konnte durch eine Siedepunktsbestimmung auch als solches identifiziert werden. Der Nachweis von Fluor verlief negativ. Die in der Quarzfalle enthaltenen Reaktionsprodukte wurden in eine Fraktionierkolonne überdestilliert. Hierbei bereits zeigte es sich, daß die flüchtigsten Anteile bei ca. —65° übergingen. Als schwerstflüchtiger Anteil blieb bei + ° eine rötliche Flüssigkeit zurück. Diese wurde als S_2Cl_2 festgestellt; außerdem trat aber etwa bei Zimmertemperatur noch Chlor auf. Als Erklärung hierfür könnte die Annahme dienen, daß S_2Cl_2 bei den tieferen Temperaturen mit dem aus der Reaktion stammenden Chlor SCl_4 gebildet hatte, das bei Zimmertemperatur wieder in S_2Cl_2 und Cl_2 dissoziiert war. Hierbei wäre auch die bei Zimmertemperatur auftretende Druckerhöhung erklärt. Die Fraktionierung des Kolonneninhaltes lieferte 3 Fraktionen, die von einander getrennt, in kleinen mit Hähnen versehenen Quarzkölbchen kondensiert wurden.

Als 1. Fraktion ging bei etwa —64° ein Gas über, das bei flüssiger Luft-Temperatur weiß war. Es wurde nochmals fraktioniert, wobei der Hauptanteil bei —60,5° überging, ohne vorher zu schmelzen. Eine Dichtebestimmung lieferte die in Tabelle 18 aufgeführten Zahlen.

Als 2. Fraktion wurden die von —58 bis —40° übergehenden Anteile kondensiert. Die Fraktion war nicht einheitlich zusammengesetzt. Die flüchtigeren Anteile gingen bereits zwischen —53 und —50° über. Trotz der verhältnismäßig sehr geringen Menge dieser Substanz gelang es, ihren Schmelzpunkt und die Gasdichte annähernd zu bestimmen. Die gefundenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 18 zu finden.

Da die nächsten Anteile der Fraktion in genügender Menge vorhanden waren, erschien eine eingehende Reinigung ohne wesentliche Verluste möglich und auch lohnenswert. Nach dreimaligem Fraktionieren war die Substanz in festem Zustand rein weiß. Bei —43° wurde Atmosphärendruck erreicht. Es wurde

eine Dichtebestimmung ausgeführt, deren Ergebnis in Tabelle 18 enthalten ist.

Die 3. Fraktion enthielt eine bei flüssiger Luft-Temperatur gelblich gefärbte Substanz. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurde bei —34° der Druck von 1 Atmosphäre erreicht. Tabelle 18 bringt die Ergebnisse der weiteren Untersuchungen.

In der folgenden Tabelle 18 sind die Versuchsergebnisse zusammenfassend wiedergegeben. Die Beschriftung der Tabelle erübrigt eine Erläuterung. Die angegebene Zusammensetzung wird bei SF_4 und Cl_2 durch die gefundenen Daten hinreichend bewiesen. Daß die für SF_6 und SO_2F_2 gemessenen Werte von denen der Theorie abweichen, findet darin eine genügende Begründung, daß diese beiden Gase in zu geringen Mengen zur Verfügung standen und sie, um Substanzverluste zu vermeiden, von Fremdgasen nicht hinreichend befreit werden konnten.

Tabelle 18.

Fraktion	Vol. d. Kolb. ccm	T abs. bei der Füllung	p mm bei der Füllung	Gewicht des Gases	Molekulargewicht	Sdp. (2) bezw. Sbp. (1)	Schmelztemperatur	Zusammensetzg.	Theor. Molekulargew.
1	194,94	273,2	651,4	1,0712	143,68	-60,5 (1)	—	SF_6	146
2 a	202,43	273,2	596,8	0,7101	100,11	-53-50 (2)	-117	SO_2F_2	102
2 b	194,94	273,2	748,7	0,9241	107,84	-43 (2)	—	SF_4	108
3	202,43	273,2	760,2	0,6416	71,01	-34 (2)	—	Cl_2	70,92

Diesen Ergebnissen ist zu entnehmen, daß neben S_2Cl_2 und Cl_2 als wesentliche Reaktionsprodukte SF_6 und SF_4 gebildet werden. Inwieweit daneben andere Schwefelfluoride auftreten, kann nur eine gründlichere Untersuchung lehren. Sie dürfte ohne weiteres möglich sein, da die Darstellung größerer Mengen ClF ohne Schwierigkeiten und in kurzer Zeit durchführbar ist.

C. Versuche zur Darstellung höherer Chlorfluoride.

Zur Durchführung der Versuche wurde dieselbe Apparatur benutzt, wie sie der Darstellung des ClF und ClF_3 dient.

Zunächst wurde versucht, durch Variieren des Verhältnisses von Chlor und Fluor zum Ziele zu gelangen. Auf diesem Wege wurde aber nur erreicht, daß sich das Verhältnis des gebildeten

ClF und ClF_3 nach der einen oder anderen Seite verschob, indem bei großem Fluorüberschuß die Ausbeute an ClF_3 sehr groß war, mitunter die an ClF bei weitem überstieg, im anderen Falle fast ausschließlich ClF gebildet wurde.

Analog der Darstellung des Chlor-3-fluorids aus Chlor-1-fluorid und Fluor wurde nun versucht, durch die Reaktion $ClF_3 + F_2$ ein höheres Chlorfluorid zu erhalten. Zwischen den Fluorapparat und die Reaktionskammer wurde eine Quarzfalle mit ClF_3 geschaltet. Das ClF_3 wurde auf 0^0 gehalten und ein Fluorstrom darüber geleitet. Die Ausgangsstoffe, ClF_3 und Fluor, wurden aber hinter der Reaktionskammer unverändert zurückerhalten.

Auch ein Variieren der Temperatur in der Reaktionskammer führte auf den beiden oben befolgten Wegen nicht zum Ziel. Als bei einem Versuch der oben zuerst beschriebenen Methode die Reaktionstemperatur zu niedrig gewählt wurde, ereignete sich eine äußerst heftige Explosion, durch welche beide zum Auffangen der Reaktionsprodukte dienenden Quarzfallen vollständig zerstört wurden.

Wenn die vorstehenden Untersuchungen auch nicht zur Darstellung höherer Chlorfluoride geführt haben, so darf aus diesen Ergebnissen noch nicht der Schluß gezogen werden, daß die Möglichkeit eines solchen Vorhandenseins nicht gegeben ist.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß neben dem Chlor-1-fluorid auch ein Chlor-3-fluorid existiert, das durch Erhitzen von Cl_2 oder ClF mit überschüssigem Fluor dargestellt wird. Die Zusammensetzung des neuen Fluorids wurde durch Analysen und Bestimmungen der Gasdichte sicher gestellt. Seine chemischen Eigenschaften und physikalischen Konstanten sind ermittelt worden. Es wurde eine große Reihe von Reaktionen des ClF_3 mit Elementen, Oxyden, Salzen und organischen Stoffen durchgeführt; die Lebhaftigkeit und Mannigfaltigkeit der Reaktionen erwiesen sich überraschend groß. Es wurde versucht, die Verfärbung des Gases in der Quarzapparatur aufzuklären und dabei die Bildung von SiF_4, Cl_2, Chloroxyden und möglicherweise auch ClOF festgestellt.

Die physikalischen Konstanten des Chlor-1-fluorids wurden nachgeprüft, verbessert und durch die Bestimmung der Dichte des flüssigen ClF ergänzt. Die Untersuchung der Reaktion zwischen ClF und Schwefel führte zu dem Ergebnis, daß sich hier ein neuer, einfacher Weg zur Darstellung von Schwefelfluoriden eröffnet.

Versuche zur Darstellung noch höherer Chlorfluoride hatten keinen Erfolg.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Otto Ruff im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ruff, für die liebenswürdige Unterstützung meiner Arbeit den allerherzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Krug, bin am 3. Mai 1902 in Soldau O/Pr. als Sohn des Katasterdirektors Hermann Krug geboren.

Von Ostern 1908 ab besuchte ich zunächst die höhere Knabenschule in Soldau, dann die Realgymnasien in Liegnitz, Grünberg und die Laubeschule in Sprottau, die ich Ostern 1923 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Sommersemester 1923 wurde ich als Studierender der Chemie in der Fakultät für Stoffwirtschaft an der Technischen Hochschule zu Breslau immatrikuliert und bestand im Wintersemester 1930 die Diplomhauptprüfung.

Von November 1930 bis Mai 1932 war ich im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Breslau tätig.